Neue Untersuchungen über substituierte Biphenylenoxyde.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Georg August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Franz Brumberg
aus Schwerin i. Meckl.

Göttingen 1925.
Druck der Dieterichschen Universitäts-Buchdruckerei (W. Fr. Kaestner).

Als Dissertation angenommen
von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Göttingen.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1924.
Referent: Prof. Dr. W. Borsche.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner Frau Dorothee.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung des Herrn Professors Dr. W. Borsche in der Zeit vom Januar 1923 bis Juli 1924 im chemischen Laboratorium der Universität Göttingen ausgeführt.

Inhaltsverzeichnis.

Theoretischer Teil: Seite:

Versuche zur Synthese des 3-Cyanbiphenylenoxydes . . . 7
Synthetische Darstellung der Biphenylenoxyd-3-karbonsäure- aus 4-Acetyl-aminobiphenylenäther 9
3-Nitrobiphenylenoxyd vom Schm. 151—152° 11
Konstitutionsaufklärung des 3-Nitrobiphenylenoxydes . . . 11
2-Nitro-3-aminobiphenylenoxyd: Darstellung und Konstitutionsaufklärung 12
Mono- und Dibrombiphenylenoxyd: Darstellung, Nitrierung und Umsetzung mit alkoholischem Ammoniak. 13
2-Nitrobiphenylenoxydketone 15
3-Benzoylbiphenylenoxyd und sein Oxim 17

Experimenteller Teil:

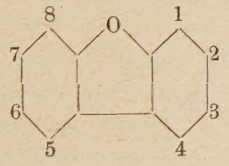
I. A. Versuche zur Synthese des 3-Cyanbiphenylenoxydes . . . 18
3-Nitro-4-brombenzonitril 18
2-Nitro-4-cyandiphenyläther 18
2-Amino-4-cyandiphenyläther 19
Versuche zur Umwandlung des Cyanaminodiphenyläthers in Cyanbiphenylenoxyd.
1) Nach Graebe und Ullmann 20
2) Nach Pschorr 20
B. Versuche zur Synthese von 3-Acetylbiphenylenoxyd . . . 21
4-Acetyl-2-nitrobiphenyläther 21
4-Acetyl-2-amino-biphenyläther 21
Biphenylenoxyd-3-karbonsäure aus Acetylaminobiphenyläther 22
II. A. 3-Nitrobiphenylenoxyd und seine Abkömmlinge 22
Mononitrobiphenylenoxyd vom Schm. 151° 22
3,3'-Azobiphenylenoxyd 23
3-Aminobiphenylenoxyd 24

Seite:
3-Cyanbiphenylenoxyd und Biphenylenoxyd-3-karbonsäure 25
3-Diacetylaminobiphenylenoxyd 26
3-Monoacetylamino-2-nitrobiphenylenoxyd 26
3-Amino-2-nitrobiphenylenoxyd 27
2-Nitrobiphenylenoxyd aus 3-Amino-2-nitrobiphenylenoxyd 27
B. Nitroaminobiphenylenoxyde aus 3-Monobrom-und 3,?-Dibrombiphenylenoxyd 28
3-Monobrombiphenylenoxyd 28
Nitro-3-brombiphenylenoxyd 28
Tetranitro-3-brombiphenylenoxyd 29
Tetranitro-monoaminobiphenylenoxyd 30
Dibrombiphenylenoxyd 30
Tetranitrodibrombiphenylenoxyd 31
Umsetzung des Tetranitrodibrombiphenylenoxydes mit alkoholischem Ammoniak 32
C. Versuche, Nitroaminoderivate des Biphenylenoxydes durch Beckmannsche Umlagerung der Oxime von Acylnitrobiphenylenoxyden zu gewinnen 33
Acetyl-2-nitrobiphenylenoxyd 33
Benzoyl-2-nitrobiphenylenoxyd 34
Oxim des Benzoylnitrobiphenylenoxydes 35
Beckmannsche Umlagerung des Oxims des Benzoylnitrobiphenylenoxydes 35
3-Monobenzoylbiphenylenoxyd 36
Oxim des 3-Benzoylbiphenylenoxydes 37
Umlagerung des Benzoylbiphenylenoxydoxims nach Beckmann 37
3-Benzoylaminobiphenylenoxyd 38

Theoretischer Teil.

Die Versuche, über die ich im folgenden berichten will, knüpfen an an frühere Untersuchungen über das Verhalten des Biphenylenoxydes bei der Substitution, die W. Bothe[1]) und B. Schacke[2]) im hiesigen Institut auf Veranlassung von Prof. Borsche ausgeführt haben. Und zwar werde ich im ersten Teil meiner Arbeit einige Versuchsreihen besprechen, durch die die Stellung der Nitrogruppe in den beiden Nitrobiphenylenoxyden von den Schmelzpunkten 181—182° und 151—152° endgültig festgelegt werden sollte, im zweiten Teil verschiedene neue Substitutionsprodukte beschreiben, die ich aus den beiden Nitrobiphenylenoxyden sowie aus Mono- und Dibrombiphenylenoxyd gewann.

Das Nitrobiphenylenoxyd vom Schmelzpunkt 181—182° haben Borsche und Bothe als Hauptprodukt erhalten, als sie Biphenylenoxyd in Eisessig gelöst mit Salpetersäure D. 1,52 nitrierten. Betrachtet man die Formel des Biphenylenoxydes[3]):



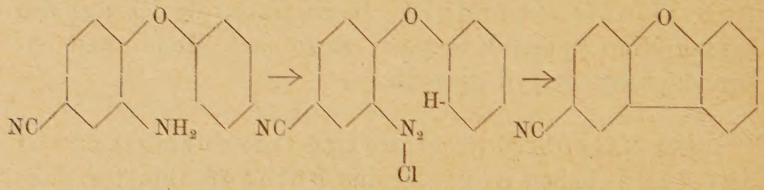
1) B. 41 [1941] (1908).

2) B. 56 [2498] (1923).

3) Nummerierung nach Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen.

so kommen als Plätze für den Eintritt der Nitrogruppe vor allem 2 oder 3 in Frage, je nachdem, ob der paradirigierende Einfluß des Sauererstoffatoms oder der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung überwiegt. Borsche und Bothe nahmen an, daß die Nitrogruppe in 3 eintrete. Um diese Annahme experimentell zu beweisen, wollte ich mit Hilfe des von Graebe und Ullmann[1]) aufgefundenen Verfahrens zur Synthese von Biphenylenoxyd 3-Cyanbiphenylenoxyd darstellen und es mit dem Cyanbiphenylenoxyd aus Nitrobiphenylenoxyd vom Schmelzpnnkt 181° vergleichen,

Ich ging dabei aus vom 3-Nitro-4-brombenzonitril von Stackmann[2]), das ich mit Natriumphenolat zu 3-Nitro-4-phenoxybenzonitril umsetzte. Reduziert man dieses mit Zinnchlorür-Eisessiglösung[3]), so erhält man 3-Amino-4-phenoxybenzonitril, das durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung 3-Cyanbiphenylenoxyd hätte ergeben sollen:

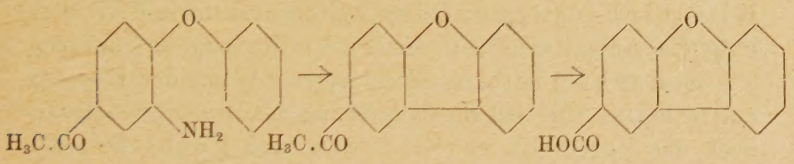


Es entstand aber nur ein dunkelbraunes, harziges Produckt, aus dem auf keine Weise ein kristallisierter Stoff zu erhalten war. Deshalb wiederholte ich den Versuch unter den Bedingungen, die Pschorr[4]) bei der Synthese von Phenanthrenen aus o-Amino-α-phenylzimtsäuren anwendete. Ich diazotierte und schüttelte eine Stunde mit

1) B. 29[1876] (1896).
2) Dissert. 1913.
3) Thiele und Dimroth A. 305[1902] (1899)
4) B. 29[496] (1896).

einem Überschuß von Kupferpaste, aber auch hier war kein kristallines und charakterisiertes Endprodukt zu fassen.

Parallel mit dieser unternahm ich eine zweite Versuchsreihe, die den synthetischen Aufbau des 3-Acetylbiphenylenoxydes zum Ziel hatte. Ich ging aus vom 3-Nitro-4-bromacetophenon[1]), das ich ebenfalls mit Natriumphenolat in Reaktion brachte. So erhielt ich den Acetylnitrodiphenyläther, den ich mit Zinnchlorür[2]) zum Amin reduzierte. Das Amin wurde diazotiert und die Diazoverbindung wieder mit 50% Schwefelsäure verkocht.



Auch hier entstand ein braunes Harz, das ich durch Umkristallisieren nicht reinigen konnte. Erst als ich das Produkt sublimierte, gelang es mir, einen Stoff in feinen, weißen Kristallnadeln in sehr geringer Ausbeute zu fassen, der den Schmelzpunkt 246° aufwies und mit Biphenylenoxyd-3-karbonsäure im Mischschmelzpunkt keine Depression ergab. Augenscheinlich war durch eine Nebenreaktion [Überschuß von salpetriger Säure beim Diazotieren?] ein kleiner Teil des Ketons zur Karbonsäure oxydiert worden. Jedenfalls war die Synthese eines der bereits bekannten substituierten Biphenylenoxyde wenigstens in bescheidenem Umfange gelungen. Die Acetylgruppe im Monoacetylbiphenylenoxyd steht also in 3, wie es F. Mayer und Krieger[3]) inzwischen auf etwas anderem Wege bewiesen haben. Sie haben dabei aber zugleich gefunden, daß die Karbonsäure aus 3-Acetylbiphe-

1) Staakmann, Dissert. 1913.
2) Thiele und Dimroth, A. 305.
3) B. 55[1659] (1922).

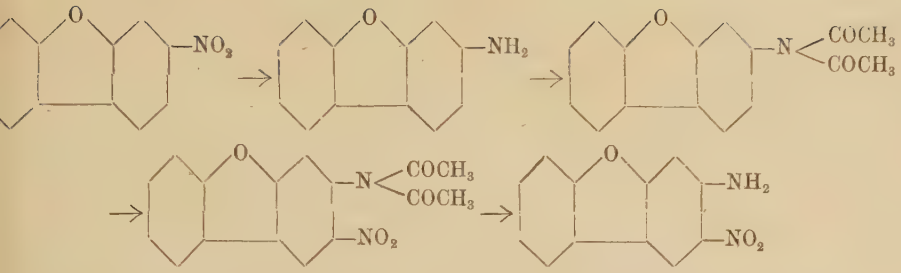
nylenoxyd verschieden ist von der aus Nitrobiphenylenoxyd vom Schmelzpunkt 181—182° über Amin und Nitril gewonnenen. Für letztere haben dann F. Mayer und Gillig [nach einer privaten Mitteilung von Herrn F. Mayer an Prof. Borsche] „mit einer an Gewißheit grenzenden Wahrscheinlichkeit" die Stellung des Karboxyls [und damit auch der Nitrogruppe] in 2 ermittelt. Dadurch erübrigten sich für mich weitere Versuche in dieser Richtung. Ich ging also dazu über, die bereits von Schacke begonnenen Versuche zur Darstellung eines isomeren Nitrobiphenylenoxydes weiterzuführen und die Stellung des Substituenten in dieser Verbindung aufzuklären.

Schacke[1]) hatte zunächst versucht, aus den Eisessigmutterlaugen, die bei der Nitrierung des Biphenylenoxydes nach der Vorschrift von Borsche und Bothe abfallen, eine isomere Mononitroverbindung zu isolieren und dabei einen kristallisierten Stoff von der erwarteten Zusammensetzung $C_{12}H_7O_3N$ erhalten, der erheblich niedriger als 181° schmolz. Ich wiederholte diese Versuche mit ähnlichen Ergebnissen, habe aber den Schmelzpunkt der neuen Verbindung nicht bis auf 151—152°, den Schmelzpunkt des reinen 3-Nitrobiphenylenoxydes, treiben, letzteres also nicht sicher als Nebenprodukt bei der direkten Nitrierung des Biphenylenoxydes nachweisen können.

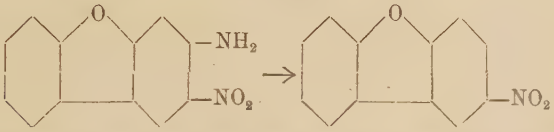
Um reines 3-Nitrobiphenylenoxyd zu erhalten, bediente ich mich des ebenfalls schon von Schacke eingeschlagenen Weges. Ich reduzierte 2-Mononitrobiphenylenoxyd vom Schmelzpunkt 181° zum Amin, stellte hieraus die Diacetylverbindung her, nitrierte das Diacetylmonoamidobiphenylenoxyd und verseifte:

---

1) B. 56^{2500} (1923).
2) B. 56^{2504} (1923).



Das so erhaltene ziegelrote Nitroamin vom Schmelzpunkt 222° wurde in alkoholisch-salzsaurer Lösung diazotiert und verkocht. Als die Stickstoffentwicklung beendet war, ließ ich erkalten, aus der kalten Lösung kristallisierte in gelben, zu Drusen vereinigten Nadeln ein Mononitrobiphenylenoxyd vom Schmelzpunkt 151—152°:



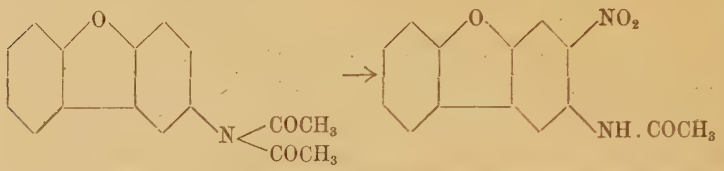
Schacke hat bereits festgestellt, daß das Nitroamin aus 2-Aminobiphenylenoxyd die Nitro- und Amidogruppe in ortho-Stellung zu einander enthält, NO_2 also entweder in 1 oder 3. Daß tatsächlich ein 3-Nitrobiphenylenoxyd vorliegt, geht aus folgenden Versuchen hervor:

Ich reduzierte die Nitroverbindung vom Schmelzpunkt 151—152° mit Zinn und Salzsäure und erhielt eine Base vom Schmelzpunkt 124—125°. In ihr wurde die Amidogruppe nach Sandmeyer durch Cyan ersetzt und das erhaltene Nitril dann mit Methylalkohol und Kalilauge zur Säure verseift. Diese ist mit der aus dem Acetylbiphenyloxyd durch Oxydation erhaltenen identisch. Da im Monoacetylbiphenylenoxyd die Acetylgruppe in 3 steht, muß auch im Mononitrobiphenylenoxyd, Schmelzpunkt 151—152°, die Nitrogruppe in 3 stehen.

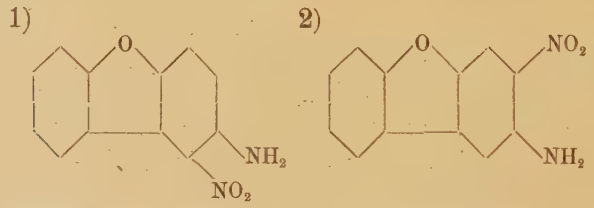
Der zweite Hauptteil der Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung einiger neuer Nitroaminobi-

phenylenoxyde und zwar in drei verschiedenen Versuchsreihen.

Die ersten Versuche gingen aus von dem neuen Mononitrobiphenylenoxyd vom Schmelzpunkt 151—152°. Das Diacetylderivat des zugehörigen Amins wurde in Eisessig gelöst und mit rauchender Salpetersäure nitriert. Dabei ergab es ein Mononitro-monoacetylamidobiphenylenoxyd vom Schmelzpunkt 206—208°:



Das Acetylamidonitrobiphenylenoxyd verseifte ich mit Alkohol und Salzsäure und gelangte so zum ziegelroten Amin vom Schmelzpunkt 238—239°. Das neue Nitroaminobiphenylenoxyd bildete mit Säuren keine Salze. Das ließ auf die Orthostellung der Nitro- zur Aminogruppe schließen. Es kommen also für die Formel zwei Möglichkeiten in Frage:



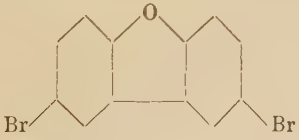
Wahrscheinlicher schien mir die zweite Formel, da der ortho-dirigierende Einfluß der Amidogruppe durch den paradirigierenden Einfluß der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung verstärkt wurde.

Um nun diese Konstitutionsformel sicherzustellen, diazotierte ich die Amidogruppe in salzsaurer, eisgekühlter Lösung und verkochte mit Alkohol. Ich gelangte so zur Nitroverbindung vom Schmelzpunkt 181°. Diese erwies sich als identisch mit dem 2-Nitrobiphenylenoxyd, das man durch direktes Nitrieren des Biphenylenoxydes erhält.

Somit war für das Nitroamidobiphenylenoxyd vom Schmelzpunkt 238—239° die zweite Formel bewiesen.

Als Ausgangsmaterial für eine zweite Versuchsreihe dienten mir Mono- und Dibrombiphenylenoxyd, die durch Einwirkung von 1 bezw. 2 Mol Brom auf Biphenylenoxyd in Eisessig leicht zugänglich sind. Die Monobromverbindung haben Mayer und Krieger[1]) bereits durch Bromieren von Biphenylenoxyd in Schwefelkohlenstoff dargestellt. Sie schmilzt bei 108—109°, Dibrombiphenylenoxyd bei 190—191°. Für das Monobrombiphenylenoxyd hatten Mayer und Krieger folgende Formel aufgestellt und bewiesen:

Ob die Dibromverbindung homonuklear oder heteronuklear substituiert ist, ist noch unsicher. Im letzteren Fall würde für sie die symmetrische Formel am wahrscheinlichsten sein:



Monobrombiphenylenoxyd versuchte ich nun zu nitrieren, und zwar zunächst mit Salpetersäure D. 1. 5 in Eisessig. Dabei erhielt ich immer ein Gemisch von isomeren Nitrobrombiphenylenoxyden, das nicht zu trennen war. Ich erhitzte es deshalb direkt im Bombenrohr mit alkoholischem Ammoniak vier Stunden auf 150°. Eine Umsetzung war danach nicht eingetreten. Die Nitrogruppe war also auf keinen Fall in die Orthostellung zum Brom getreten. Ich trug daher bei einem neuen Versuch das

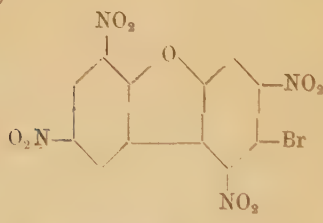
1) B. 55 [1659] (1922).

Monobrombiphenylenoxyd in unverdünnte rauchende Salpetersäure ein. Nach dreitägigem Stehen hatte sich allmählich ein hellgelber Niederschlag abgeschieden, der aus Eisessig in gelblich-weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 258—260° kristallisierte. Die Analyse ergab einen Stickstoffwert, der für ein Tetranitromonobrombiphenylenoxyd stimmte. Diese Verbindung setzte ich im Bombenrohr mit alkoholischem Ammoniak um und erhielt ein Nitroamin von der Zusammensetzung eines Tetranitromonoamidobiphenylenoxyds in feinen, roten Nadeln vom Zersetzungspunkt 280°.

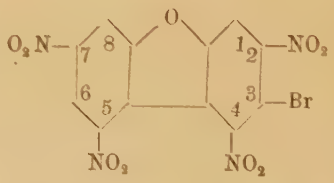
Dibrombiphenylenoxyd vom Schmelzpunkt 190 —191° wird nach meinen Erfahrungen in Eisessig von Salpetersäure D. 1.5. überhaupt nicht angegriffen. Mit rauchender Salpetersäure erhält man ein Tetranitrodibrombiphenylenoxyd. Auch diese Verbindung läßt sich mit alkoholischem Ammoniak umsetzen, aber nur unter teilweiser Zersetzung; einen reinen Stoff habe ich aus dem Reaktionsprodukt nicht isolieren können.

Welche Stellungen die Nitrogruppen beim Nitrieren der Bromverbindungen einnehmen, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Da Br im Monobrombiphenylenoxyd in 3 steht, erscheinen für die Tetranitromonobromverbindung zwei Formeln wahrscheinlich:

1)



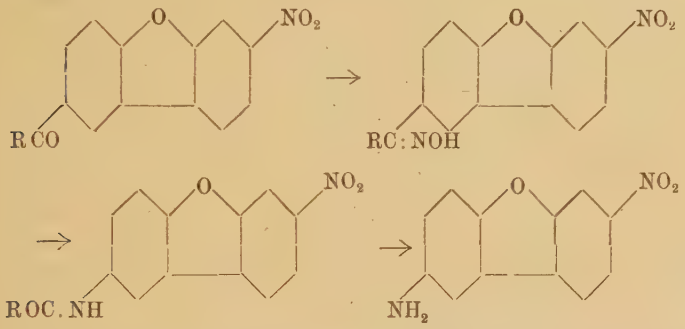
2)



Das Bromatom dirigiert nach ortho-Stellung, die erste Nitrogruppe tritt also in 2 ein. Jetzt dirigieren sowohl die eingetretene Nitrogruppe als auch das Brom nach 4.

Demnach dürften wohl die beiden Nitrogruppen im ersten Kern in 2 und 4 stehen. Im zweiten Kern dirigiert entweder die C-C-Bindung die dritte Nitrogruppe nach 7 und die vierte Nitrogruppe tritt dann in meta-Stellung zu 7 nach 5 — oder es wird die dritte Nitrogruppe durch das Sauerstoffatom nach 6 dirigiert und die vierte tritt dann in meta-Stellung dazu nach 8.

Schließlich habe ich noch versucht, von Nitrobiphenylenoxydketonen aus durch Beckmannsche Umlagerung ihrer Oxime zu Amino-nitrobiphenylenoxyden zu kommen.



In diesem Zusammenhange studierte ich zunächst das Verhalten des Nitrobiphenylenoxyds bei der Friedel-Craftsschen Reaktion. Die Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion auf Nitrobiphenylenoxyd erschien auch noch aus einem anderen Grunde interessant. Die nitrierten Benzolkohlenwasserstoffe sind wie bekannt der Acylierung nach Friedel-Crafts nicht zugänglich. Man kann für das Versagen der Reaktion zwei Gründe verantwortlich machen[1]):

Entweder gibt die Nitrogruppe mit Aluminiumchlorid eine Additionsverbindung und verhindert dadurch das Eintreten der Reaktion.

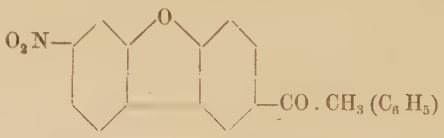
---

1) Nach Scharschmidt, Zeitschr. angew. Ch. 37 [287] (1924).

Oder die Nitrogruppe verschiebt die Valenzverhältnisse im Benzolkern derart, daß aus diesem Grunde die Einführung eines Säurerestes unmöglich ist.

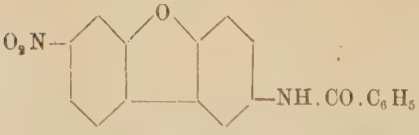
Die Versuche mit dem Nitrobiphenylenoxyd vom Schmelzpunkt 181° ergaben, daß letztere Annahme zutrifft. Denn wird die Friedel-Kraftssche Reaktion durch das Entstehen eines Aluminiumchlorid-Anlagerungsproduktes verhindert, so mußte auch beim Nitrobiphenylenoxyd die Einführung eines Acylrestes unmöglich sein. In Wirklichkeit erhält man aber, wenn man von dem Nitrobiphenylenoxyd vom Schmelzpunkt 181° ausgeht, nach Friedel-Crafts sowohl eine Acetyl- wie eine Benzoylverbindung.

Da die Acylradikale bei der Acylierung des Biphenylenoxydes nach Friedel-Crafts para-Stellung zum Sauerstoff einnehmen, da sie ferner nicht in den Kern mit der Nitrogruppe eintreten werden, dürften diesen Stoffen folgende Formeln zukommen:

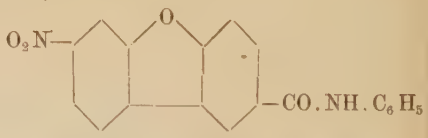


Das Oxim des Benzoylnitrobiphenylenoxydes schmilzt bei 218—219° und liefert bei der Umlagerung nach Beckmann ein Isomeres vom Schmelzpunkt 257—258°. Letzteres kann sich je nach dem Verlauf der Umlagerung entweder vom 3-Amino-7-nitrobiphenylenoxyd oder von der 7-Nitrobiphenylenoxyd-3-karbonsäure ableiten:

1)



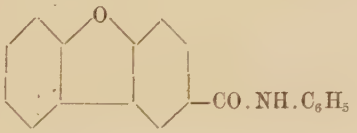
2)



Ich versuchte deshalb, den Stoff durch Erhitzen mit wässrig-alkoholischer Salzsäure im Bombenrohr zu hydrolysieren und so zwischen beiden Möglichkeiten zu ent-

scheiden, erhielt ihn dabei aber entweder unverändert oder vollkommen verharzt zurück. Es war also notwendig, erst an einem einfachen Beispiel, dem Umlagerungsprodukt des nicht substituierten Benzoyl-biphenylenoxydoxims, die günstigsten Bedingungen für die Spaltung auszuarbeiten. Leider habe ich die diesbezüglichen Versuche nicht mehr vollkommen zu Ende führen können.

Benzoylbiphenylenoxyd und sein Oxim sind bereits von Bothe[1]) beschrieben, der für ersteres den Schmelzpunkt 167—168°, für letzteres den Schmelzpunkt 234—235° angibt. Ich konnte diese Angaben nicht bestätigen, fand vielmehr den Schmelzpunkt des Ketons bei 138—140°, den des zugehörigen Oxims bei 163—165°. Die Beckmannsche Umlagerung des Oxims ergab ein Produkt vom Schmelzpunkt 162—163° (der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial lag etwa 30° tiefer), für das wieder zwei Formeln in Frage kommen:



Von den ihnen entsprechenden habe ich wenigstens den ersten, die Benzoylverbindung des 3-Aminobiphenylenoxyds, noch darstellen können. Sie schmilzt bei 178—180°, ist also verschieden von dem Umlagerungsprodukt des Oxims. Vermutlich ist also die Umlagerung im Sinne der Formel 2 vor sich gegangen. Der sichere Nachweis dafür wird sich durch die Synthese des Anilids der Biphenylenoxyd-3-karbonsäure leicht erbringen lassen.

1) B. 41 1941 (1908).

Beschreibung der Versuche.

I.

A. Versuche zur Synthese des 3-Cyanbiphenylenoxydes.

3-Nitro-4-brombenzonitril[1]).

$O_2N.C_6H_3Br.CN$.

15 g Brombenzonitril werden allmählich in 90 g rauchende Salpetersäure D. 1,54 eingetragen. Die Lösung färbt sich unter schwacher Erwärmung braun. Nach dreitägigem Stehen wird sie in 1 l Wasser gegossen. Das ausgefallene 3-Nitro-4-brombenzonitril wird aus Methylalkohol umkristallisiert. Gelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt 120—121°. Ausbeute: 12 g.

2-Nitro-4-cyanbiphenyläther

$O_2N.C_6H_3(CN).O.C_6H_5$.

1,15 g Natrium werden in 25 g geschmolzenem Phenol, das sich im Rundkolben mit Natriumaufsatz und Steigrohr befindet, gelöst. Dann läßt man erkalten, gießt 25 ccm trockenes Benzol hinzu und trägt 11,35 g Nitrobrombenzonitril allmählich ein. Man läßt das Gemisch 6 Stunden am Steigrohr auf dem Wasserbade sieden. Sodann werden Benzol und übeschüssiges Phenol mit Wasserdampf abdestilliert. (Auch der Äther ist etwas mit Wasserdämpfen flüchtig!) Der rohe Äther bleibt als braunes, beim Er-

1) Vergl. Stackmann Diss. 1913.

kalten erstarrendes Öl zurück und wird aus Methylalkohol umkristallisiert. Gelbliche Nadeln, Schmelzpunkt 78—79°. Ausbeute 8 g.

0,1491 g Sbst.: 0,3543 g CO_2, 0,0485 g H_2O.
$C_{13}H_8O_3N_2$. Berechnet: C 65,00, H 3,34.
Gef.: C 64,82, H 3,64.

2-Amino-4-cyanbiphenyläther

$NH_2 . C_6H_3(CN) . O . C_5H_5$.

6 g Nitrocyanbiphenyläther werden in kleinen Portionen in 40 ccm einer Eisessiglösung von Zinnchlorür[1]) eingetragen und zwar unter Eiskühlung, da sonst lebhafte Erwärmung und Verharzung eintritt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein weißer, kristalliner Niederschlag ab — ein Zinndoppelsalz des Amins. Es wird abfiltriert, in Wasser suspendiert und mit verdünnter Natronlauge zersetzt. Das Amin scheidet sich in gelblichen Flocken ab. Man nimmt es mit Äther auf und trocknet mit geglühter Pottasche. Nach Abdestillieren des Äthers bleibt es als gelbes Öl zurück, das beim Erkalten erstarrt. Es wird aus Methylalkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 80°. Schwachgelbe Nadeln. Ausbeute: 1,5 g.

Nach der Ausbeute zu schließen, mußte in der vom Zinndoppelsalz abfiltrierten Lösung noch Aminoverbindung enthalten sein. Ich verdünnte daher mit dem zehnfachen Volumen Wasser und leitete in der Hitze Schwefelwasserstoff ein. Dann filtrierte ich vom Zinnsulfid ab, versetzte das Filtrat mit Ammoniak und nahm die ausgefällte Base mit Äther auf. Nach Trocknen und Abdampfen des Äthers blieb die freie Aminoverbindung zurück, die ich ebenfalls aus Methylalkohol umkristallisierte.

Ausbeute: 2,2 g.

---

1) Thiele, Dimroth A. 305[102] (1899).

0,1244 g Sbst.: 0,3368 g CO_2, 0,0556 g H_2O.
$C_{13}H_{10}ON_2$. Berechnet: C 74,28, H 4,76.
Gefunden: C 73,86, H 5,00.

Versuche zur Umwandlung des Cyanaminobiphenyläthers in Cyanbiphenylenoxyd.

1. Nach Graebe und Ullmann[1]).

1 g 2-Amino-4-cyanbiphenyläther wird in verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Beim Erkalten kristallisiert das schwefelsaure Amin aus. Dieses wird mit 0,5 g Natriumnitrit, in 1 ccm Wasser gelöst, unter Kühlung diazotiert. Die grüne Lösung wird mit dem doppelten Volumen 50 % Schwefelsäure so lange am Rückflußkühler gekocht, bis die Kupplungsreaktion mit β-Naphtol versagt (ca. 4 Stunden). Es scheidet sich allmählich während des Kochens ein braunes, harziges Produkt ab, das ich nach dem Abfiltrieren durch Umkristallisieren aus Methylalkohol, Aceton, Essigsäure zu reinigen versuchte. Doch konnte ich es nicht zur Kristallisation bringen. Ebenso gelang es mir weder durch Wasserdampfdestillation noch durch Überdestillieren aus der Retorte im Vakuum einen einheitlichen Stoff daraus abzuscheiden.

2. Nach Pschorr[2]).

Ich suspendierte 1 g Aminocyanbiphenyläther in 10 ccm Wasser, gab 2 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu und diazotierte in der Kälte mit 0,5 g Natriumnitrit, gelöst in 1 ccm Wasser. Zu der grünen Lösung gab ich 7 g Kupferpaste. Es trat sofort lebhafte Stickstoffentbindung ein. Ich schüttelte 1 Stunde und nahm mit Äther auf. Nach Abdestillieren des Äthers blieb ein harziges Produkt zurück, das weder aus Alkohol noch aus Eisessig kristallin zu erhalten war. Auch andere Versuche, einen charakterisierten Stoff daraus zu erhalten, blieben ohne Erfolg.

1) B. 29 [1876] (1896).
2) B. 29 [496] (1896).

B. Versuche zur Synthese von 3-Acetylbiphenylenoxyd.

4-Acetyl-2-nitrobiphenyläther

$CH_3CO.C_6H_3.NO_2.O.C_6H_5$.

1,2 g Natrium werden in 30 g geschmolzenem Phenol gelöst. Dann gießt man 30 ccm trockenes Benzol hinzu und trägt 12 g 3-Nitro-4-bromacetophenon [1]) ein. Das Gemisch wird $^1/_2$ Tag am Steigrohr auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Sodann treibt man mit Wasserdampf überschüssiges Phenol und Benzol ab. Es bleibt eine braune Masse zurück, die ich aus Methylalkohol umkristallisierte.

Weiße, rhombenförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 112—113°, schwer löslich in Methylalkohol.

0,2296 g Sbst: 0,5482 g CO_2, 0,0916 g H_2O.
$C_{14}H_{11}O_4N$. Berechnet: C 65,37, H 4,28.
Gefunden: C 65,14, H 4,46.

2-Amino-4 acetylbiphenyläther

$CH_3CO.C_6H_3(NH_2).O.C_6H_5$.

6 g Acetylnitrobiphenyläther wurden in 40 ccm Zinnchlorür-Eisessig in kleinen Portionen unter Eiskühlung eingetragen. Nach einer Stunde etwa kristallisierte ein Zinndoppelsalz in feinen Kristallnadeln aus. Ich ließ noch einen halben Tag stehen, filtrierte ab und zersetzte in der Wärme mit verdünnter Natronlauge. Es schied sich ein gelbliches Öl ab, das ich mit Äther aufnahm und über geschmolzener Pottasche trocknete. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine bräunliche Kristallmasse, die ich aus Methylalkohol umkristallisierte.

Aus dem Filtrat vom Zinndoppelsalz gewann ich durch Verdünnen und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff den Rest der Aminoverbindung.

Ausbeute: 3,5 g Aminoacetylbiphenyläther. Gelblichweiße Kristalle vom Schmelzpunkt 93—94°.

1) Stackmann Diss. 1913.

4,622 mg Sbst.: 0,251 ccm N (15.5° 750 mm).
$C_{14}H_{13}O_2N$. Berechnet: 6,16 % N.
Gefunden: 6,33 % N.

Biphenylenoxyd-3-karbonsäure $C_{12}H_7O.CO_2H$ aus Acetylaminobiphenyläther.

1 g Aminoacetylbiphenyläther wird mit 0.5 g Natriumnitrit, gelöst in 2 ccm Wasser, in schwefelsaurer Lösung diazotiert. Zu der grünen Lösung wird das doppelte Volumen 50 % Schwefelsäure hinzugegeben und drei Stunden gekocht. Es scheidet sich ein dunkelbraunes Harz ab, das ich nach dem Abfiltrieren einer Vakuumdestillation unterwarf, aber nicht kristallin erhalten konnte. Daher sublimierte ich das Produkt auf dem Sandbade und erhielt weiße, silberglänzende Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 246° in sehr geringer Ausbeute. Die erhaltene Verbindung erwies sich als identisch mit der Karbonsäure, die man aus dem Nitrobiphenylenoxyd vom Schmp. 151° und aus dem Acetylbiphenylenoxyd vom Schmp. 71° erhält. Der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression. Zu einer Analyse reichte die Substanzmenge nicht.

II.

A. 3-Nitrobiphenylenoxyd und seine Abkömmlinge.

Mononitrobiphenylenoxyd $C_{12}H_7O.NO_2$ vom Schmelzpunkt 151—152°.

1 g Aminonitrobiphenylenoxyd vom Schmelzpunkt 222°[1]) werden in 100 ccm Äthylalkohol auf dem Wasserbade gelöst.

---

1) Dargest. nach Schacke Dissert. Seite 44, bezw. Borsche und Schacke: B 56 [2304] (1923). Vollständige Entacetylierung des Acetaminonitrobiphenylenoxyds erreicht man nach meinen Erfahrungen erst durch 3—4 stündiges Kochen seiner Lösung in Alkohol und Salzsäure.

Zu der heißen Lösung gibt man vorsichtig 1,5 g konzentrierte Salzsäure. Beim Erkalten kristallisiert eine Verbindung in feinen roten Nadeln. Sodann gibt man 1 g fein gepulvertes Natriumnitrit hinzu und läßt 24 Stunden in der Kälte unter mehrmaligem Umschütteln stehen. Allmählich färbt sich der rote Niederschlag und die Lösung rein gelb — es entsteht das Diazoniumsalz.

Jetzt erwärmt man vorsichtig auf dem Wasserbade. Hierbei tritt lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Man kocht drei Stunden am Rückflußkühler und filtriert die heiße Lösung. Der Rückstand besteht aus anorganischen Salzen. Aus dem Filtrat kristallisiert in der Kälte der größte Teil des Nitrobiphenylenoxydes in gelblichen Kristallbüscheln, Kristallform gleich der des Nitrobiphenylenoxyds vom Schmelzpunkt 181°. Der abfiltrierte Niederschlag wird aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert. Gelbe, feine Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 151—152°. Aus der Mutterlauge gewann ich ebenfalls noch Nitrobiphenylenoxyd.

0,1376 g Sbst.: 0,3391 g CO_2, 0,0467 g H_2O.
0,1217 g Sbst.: 6,90 ccm N (16°, 745 mm).
$C_{12}H_7O_3N$. Berechnet: C 67,55, H 3,29, N 6,57.
$C_{12}H_7O_3N$. Gefunden: C 67,23, H 3,79, N 6,56.

Das neue Mononitrobiphenylenoxyd ist verhältnismäßig schwer in Alkohol, leichter in Eisessig löslich und gleicht in der Form der Kristalle und im Aussehen völlig der isomeren Nitroverbindung vom Schmelzpunkt 181°.

3,3′-Azobiphenylenoxyd

$OC_{12}H_7.N:N.C_{12}H_7.O$.

1 g Nitrobiphenylenoxyd vom Schmelzpunkt 151° wird auf dem Sandbade in 25 ccm Amylalkohol gelöst. In der Siedehitze wird eine Lösung von 0,7 g Natrium in 10 ccm Amylalkohol hinzugefügt. Die Lösung färbt sich dunkelbraun und es entsteht ein brauner Niederschlag. Nach

dem Abblasen des Amylalkohols mit Wasserdampf wird das dunkelbraune Harz abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mehrmals aus Xylol und Eisessig umkristallisiert. Gelblich-braune Nadeln vom Schmelzpunkt 202—203°, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich. Schwer löslich in Xylol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Alkohol.

2,948 mg Sbst.: 0,201 ccm N [16°, 743 mm].
$C_{24}H_{14}O_2N_2$. Berechnet: N 7,73.
Gefunden: N 7,87.

3-Aminobiphenylenoxyd $C_{12}H_7O.NH_2$.

1,5 g Nitrobiphenylenoxyd vom Schm. 151° werden gepulvert und mit 3 g Zinn und 6 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade bis zum völligen Verschwinden gelber Teilchen erwärmt (ca. 1—2 Stunden). Der Niederschlag wird abfiltriert, in heißem Wasser gelöst, mit etwas verd. Salzsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. In der Kälte kristallisiert aus dem etwas eingeengten Filtrat vom Zinnsulfid das salzsaure Amin in feinen, weißen Nadeln.

Aus heißem Wasser umkristallisiert zersetzt sich das salzsaure Amin unter Bräunung bei 250—260°.

Um die freie Base zu gewinnen, löste ich das salzsaure Amin in heißem Wasser und fällte mit Ammoniak. Aus verdünntem Alkohol weiße, glänzende Blättchen, die sich bei längerem Stehen an der Luft leicht bräunen. Schmelzpunkt 124—125°.

0,1380 g Sbst.: 8,80 ccm N [17°, 748 mm].
$C_{12}H_9ON$. Berechnet: N 7,65.
Gefunden: N 7,38.

3-Cyanbiphenylenoxyd und Biphenylenoxyd-3-karbonsäure, $C_{12}H_7O.CN$ und $C_{12}H_7O.COOH$.

In einem Kolben von etwa $^1/_4$ l Inhalt werden unter Erwärmen auf dem Wasserbade 2,3 g Kupfersulfat in 11 ccm Wasser gelöst und allmählich eine Lösung von 2,5 g Cyankalium in 5 ccm Wasser eingetragen. Die Lösung wird auf einer Temperatur von 60—70° gehalten. Währenddessen wird eine Lösung von Biphenylenoxyd-3-diazoniumchlorid hergestellt:

1,8 g salzsaures Aminobiphenylenoxyd werden in 32 ccm Wasser suspendiert und sodann unter Abkühlung mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in 8 ccm Wasser versetzt. Die klargewordene Lösung wird allmählich in die Kupfercyanürlösung eingetragen. Sodann wird noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Nitril scheidet sich in braunen Flocken ab und wird abfiltriert. Es ist durch Umkristallisieren aus Methylalkohol oder Vakuumdestillation nur unter großen Verlusten rein zu erhalten, ich verseifte es daher direkt zur Karbonsäure:

0,5 g Nitril werden in 15 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 1,25 Kaliumhydroxyd in 2,5 ccm Wasser drei Tage lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann wird die Lösung mit viel Wasser versetzt und von unverseiftem Nitril abfiltriert. Das Filtrat wird zur Vertreibung des Methylalkohols aufgekocht und die Karbonsäure durch verdünnte Schwefelsäure heiß gefällt. Der braune Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und auf dem Sandbade sublimiert.

Weiße, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 245—246°, wie ihn F. Mayer und Krieger[1]) für Biphenylenoxyd-3-karbonsäure angeben.

3,252 mg Sbst.: 8,765 mg CO_2, 1,115 mg H_2O.

$C_{13}H_8O_3$: Berechnet: C 73,59, H 3,77.
Gefunden: C 73,53, H 3,84.

1) B. 55 [1659] (1922).

3-Diacetylaminobiphenylenoxyd $(COCH_3)_2N.C_{12}H_7O$.

1,5 g salzsaures 3-Aminobiphenylenoxyd werden mit 7,5 g Essigsäureanhydrid und 1,5 g geschmolzenes Natriumacetat eine Stunde am Steigrohr erhitzt. Die Masse wird in 200 ccm kaltes Wasser gegossen und einige Zeit sich selbst überlassen. Die Diacetylverbindung scheidet sich dabei als graue, allmählich erstarrende Masse ab. Sie wird abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert.

Silberglänzende, weiße, faserige Kristalle vom Schm. 127—128°, leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol.

2,799 mg Sbst.: 7,365 mg CO_2, 1,225 mg H_2O.
$C_{16}H_{13}O_3N$. Berechnet: C 71,91, H 4,87.
Gefunden: C 71,79, H 4,89.

3-Monoacetylamido-2-nitrobiphenylenoxyd

$$OC_{12}H_6<\begin{matrix}NO_2\\NH.CO.CH_3\end{matrix}.$$

0,5 g Diacetylamidobiphenylenoxyd werden in 4 ccm Eisessig gelöst. Die kalte Lösung wird mit 0,5 g rauchender Salpetersäure (D. 1. 54) versetzt und zwei Stunden sich selbst überlassen. Allmählich scheiden sich in geringer Menge gelbe Kristallnadeln ab. Dann wird auf dem Wasserbade kurz erwärmt und der hierbei ausfallende gelbe, voluminöse Niederschlag abgesaugt. Der Niederschlag kristallisiert aus verdünntem Eisessig in zitronengelben Kristallbüscheln vom Schmelzpunkt 206—208°.

2,231 mg Sbst.: 0,196 ccm N [15°, 761 mm].
$C_{14}H_{10}O_4N$. Berechnet: N 10,39.
Gefunden: N 10,43.

Es war also beim Nitrieren die eine Acetylgruppe abgespalten und 3-Acetylamino-nitrobiphenylenoxyd entstanden.

3-Amino-2-nitrobiphenylenoxyd $C_{12}H_6O<^{NO_2}_{NH_2}$.

1 g 2-Nitro-3-acetylaminobiphenylenoxyd wurde mit einem Überschuß von Alkohol und einigen Tropfen konz. Salzsäure zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Allmählich wurde die gelbe Lösung orange und es schieden sich ziegelrote Nadeln ab, die sich zu Kristallbüscheln vereinigten. Ich ließ erkalten, filtrierte den Niederschlag ab und erhielt aus verdünntem Eisessig das Nitroamin in ziegelroten, verfilzten Kristallen vom Schmelzpunkt 238—239°.

3,275 mg Sbst.: 7,614 mg CO_2, 1,093 mg H_2O.
3,047 mg Sbst.: 0,314 ccm N [14°, 756 mm].
$C_{12}H_8O_3N_2$. Berechnet: C 63,16, H 3,50, N 12,28.
Gefunden: C 63,43, H 3,73, N 12,18.

2-Nitrobiphenylenoxyd $C_{12}H_7O.NO_2$ aus 3-Amino-2-nitrobiphenylenoxyd.

0,5 g Nitroamin wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und in der Wärme mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Dann gab ich zu dem Reaktionsgemisch 0,5 g fein gepulvertes Natriumnitrit unter Kühlung mit Eis hinzu und ließ 24 Stunden stehen. Die Lösung und der am Boden liegende rote Niederschlag färbten sich allmählich gelb. Jetzt erwärmte ich vorsichtig auf dem Wasserbade, — es trat lebhafte Stickstoffentbindung ein — bis die Lösung klar war. Dann filtrierte ich von anorganischen Bestandteilen ab und ließ auskristallisieren.

Aus Eisessig hellgelbe Kristallbüschel vom Aussehen der 2-Nitroverbindung, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, vom Schmelzpunkt 181°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Nitrobiphenylenoxyd vom Schmelzpunkt 181°, das man durch direktes Nitrieren des Biphenylenoxyds erhält, ergibt keine Depression. Es liegt also 2-Nitrobiphenylenoxyd vor.

B. Nitroaminobiphenylenoxyde aus 3-Monobrom- und 3,?-Dibrombiphenylenoxyd.

3-Monobrombiphenylenoxyd $C_{12}H_7O.Br$.

33 g Biphenylenoxyd werden unter Erwärmen in 200 ccm Eisessig gelöst und nach dem Erkalten mit 32 g Brom unter häufigem Umschütteln ganz allmählich versetzt. Dann läßt man die rotgefärbte Lösung einen Tag im Lichte stehen. Hierbei tritt langsame Bromwasserstoffentwicklung ein und es scheidet sich allmählich ein gelbgefärbter Niederschlag ab. Dann wird das Reaktionsgemisch so lange auf dem Wasserbade am Steigrohr erwärmt, bis die Lösung hellgelb ist (ca. 4—5 Stunden). Man läßt erkalten und saugt den hellgelben Niederschlag ab. Er wird entweder direkt aus Eisessig umkristallisiert oder besser vorher unter vermindertem Druck im Eikolben destilliert. Sdp. $_{15}$ des rohen 3-Brombiphenylenoxyds 195—205°. Nach dem Umkristallisieren silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 108—109°.

Die erhaltene Monobromverbindung erwies sich als identisch mit der von Mayer und Krieger beschriebenen [1]). Sie ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig. Ausbeute: 30 g.

a) Nitro-3-brombiphenylenoxyd $NO_2.OC_{12}H_6.Br$.

2 g Monobrombiphenylenoxyd wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 5 g rauchender Salpetersäure (D. 1,54) versetzt. Die Lösung wurde dann 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schied sich ein gelblicher Kristallbrei ab, den ich absaugte und durch fraktionierte Kristallisation zu reinigen versuchte. Weder hierdurch noch durch Vakuumdestillation gelang es mir, ein einheitliches Produkt zu fassen. Bei der Vakuumdestil-

1) B. 55 [1661] (1922).

lation zersetzte sich das Rohprodukt. Es zeigte den Schmelzpunkt 171—205°. Sein Bromgehalt deutete auf Eintritt nur einer Nitrogruppe, also auf ein Gemisch isomerer Nitrobrombiphenylenoxyde.

0,1344 g Sbst.: 0,0846 g Ag Br.
$C_{12}H_6O_3NBr$. Berechnet: 27,38 Br.
Gefunden: 26,78 Br.

Es schien nicht ausgeschlossen, daß die Nitrogruppe ähnlich wie bei der Nitrierung des 3-Diacetylaminobiphenylenoxydes in der Hauptsache die Stellung 2 aufgesucht hätte. In diesem Fall hätte sich Brom ähnlich leicht wie im o-Nitro-brombenzol gegen NH_2 austauschen lassen müssen. Deshalb erhitzte ich das Isomeren-Gemisch direkt im Bombenrohr mit alkoholischem Ammoniak:

1,5 g Nitrobromverbindung wurden mit 10 ccm gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung 4 Stunden auf 150° erhitzt, der gelbbraune kristalline Niederschlag abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Der Schmelzpunkt war danach wie beim Ausgangsmaterial. Es war also keine Umsetzung erfolgt. Daraus ergibt sich, daß in dem vorliegenden Isomerengemisch jedenfalls kein 2-Nitro-3-brombiphenylenoxyd enthalten war.

b) Tetranitro-3-brom-biphenylenoxyd
$Br.C_{12}H_3O(NO_2)_4$.

1,5 g Monobrombiphenylenoxyd wurden allmählich in 6 ccm rauchende Salpetersäure (D. 1.54) eingetragen. Die Substanz löste sich unter Erwärmen. Ich ließ drei Tage stehen. Aus der braunen Lösung schied sich allmählich ein hellgelber Niederschlag ab, von dem ich die Lösung dekantierte. Sodann wusch ich den Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure aus, kochte ihn mit der 20fachen Menge 80% Alkohol aus und kristallisierte ihn mehrmals aus Eisessig um.

Feine, gelblichweiße Nadeln vom Schm. 258—262°, schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig.

2,351 mg Sbst.: 0,268 ccm N [18°, 746 mm].
$C_{12}H_3O_9N_4Br$: Berechnet: N 13,11.
Gefunden: N 13,13.

Tetranitro-aminobiphenylenoxyd
$NH_2 . C_{12}H_3O(NO_2)_4$.

0,75 g Tetranitrobrombiphenylenoxyd wurden mit 10 ccm alkoholischer Ammoniaklösung im Bombenrohr drei Stunden auf 150° erhitzt. Schon beim Zugeben der Ammoniaklösung zur Nitrobromverbindung färbte sich diese rotbraun. Beim Herausnehmen der Bombe waren Niederschlag und Lösung dunkelrot. Ich spülte mit Alkohol den Niederschlag heraus, engte die Lösung ein und filtrierte. Auf dem Filter blieb ein dunkelrotes Pulver, schwer löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Nitrobenzol, etwas leichter in Eisessig. Es sublimierte nicht. Aus siedendem Eisessig kristallisierte es bei vorsichtigem Verdünnen in sehr feinen, dunkelroten Nadeln vom Zersetzungspunkt oberhalb 280°.

1,945 mg Sbst.: 0,331 ccm N [18°, 745 mm].
$C_{12}H_5O_9N_5$. Berechnet: N 19,28,
Gefunden: N 19,57.

Dibrombiphenylenoxyd
$C_{12}H_6O(Br)_2$.

10 g Biphenylenoxyd werden in 40 ccm Eisessig gelöst und in der Wärme vorsichtig und allmählich mit 20 g Brom versetzt. Unter heftiger Entbindung vom Bromwasserstoff entsteht eine dunkelrote Lösung. Nach etwa 15 Minuten scheidet sich ein gelbes, flockiges Produkt ab. Man läßt einen Tag stehen, möglichst im Sonnenlichte, und erwärmt dann 4 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten saugt man die gelbe Masse ab und kristallisiert aus Alkohol oder Eisessig mehrmals um.

Weiße, silberglänzende Kristallnadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 190—192°. Ausbeute 11—12 g. Schwer

löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig. Beim Trocknen auf dem Wasserbade färbten sich die Kristalle gelb[1]).

0,1775 g Sbst.: 0,2062 g Ag Br.
$C_{12}H_6OBr_2$. Berechnet: 49,08 Br.
Gefunden: 49,43 Br.

Nitrierung des Dibrombiphenylenoxydes: Tetranitrodibrombiphenylenoxyd.

$(NO_2)_4 . C_{12}H_2O . Br_2$.

a) In Eisessig mit rauchender Salpetersäure.

2 g Dibrombiphenylenoxyd wurden in 30 ccm Eisessig in der Wärme gelöst, mit 7,2 g rauchender Salpetersäure (D. 1,54) versetzt und 1½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schieden sich Kristalle ab, nach Schm. und sonstigen Eigenschaften unverändertes Ausgangsmaterial.

b) mit rauchender Salpetersäure.

0,5 g Dibrombiphenylenoxyd wurden allmählich in 6 ccm rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Lösung erwärmte sich und wurde rotbraun. Ich ließ 4 Stunden stehen und erwärmte etwas am Schluß. Dann ließ ich wiederum erkalten und goß in ¼ l Wasser. Den hellgelben Niederschlag saugte ich ab, kochte ihn mit Alkohol aus und kristallisierte den Rückstand aus Eisessig um. Es gelang mir nicht, durch wiederholtes Umkristallisieren einen Stoff mit scharfem Schmelzpunkt zu erhalten. Daraus schloß ich, daß die Nitrierung in 4 Stunden nur unvollkommen verlaufen sei, und wiederholte den Versuch in gleicher Weise, nur ließ ich ihn anstatt 4 Stunden 3 Tage stehen. Auch wählte ich die Mengenverhältnisse anders, um die Substanz zum Auskristallisieren zu bewegen, und

1) Der Stoff dürfte mit dem Dibrombiphenylenoxyd vom Schm. 185° identisch sein, das Hofmeister durch Bromieren von Biphenylenoxyd in CS_2 erhielt [A. 159 215 (1871)].

zwar löste ich 1 g Dibrombiphenylenoxyd in 6 ccm rauch. Salpetersäure. Allmählich schied sich ein hellgelbes, kristallines Produkt aus. Ich dekantierte die Lösung und wusch den Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure aus. Dann kochte ich ihn mit Alkohol aus und kristallisierte ihn mehrmals aus Eisessig um. Die gelblich weißen Kristalle zeigten keinen konstanten Schm., sie sinterten von 233° ab langsam zusammen. Bei höheren Temperaturen zersetzten sie sich. Ihr Stickstoffgehalt entsprach der Formel: $C_{12}H_2O_9N_4Br_2$. Es scheint demnach ein Gemisch von Isomeren vorzuliegen.

2,163 mg Sbst.: 0,214 ccm N [16°, 738 mm].
$C_{12}H_2O_9N_4Br_2$. Berechnet: N 11,07.
Gefunden: N 11,35.

Umsetzung des rohen Tetranitrodibrombiphenylenoxydes mit alkoholischem Ammoniak.

1 g Tetranitrodibrombiphenylenoxyd wurden mit 10 ccm alkoholischem Ammoniak 4 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Sodann wurde der dunkelrote Niederschlag mit der alkoholischen Lösung herausgespült. Da das Produkt in Alkohol schwer löslich war, löste ich es in Eisessig und fällte es mit Wasser in der Kälte aus. Der Niederschlag war amorph, dunkelrot und schmolz unscharf von 190° ab.

2,727 mg Sbst.: 0,340 ccm N [12°, 743 mm].
$C_{12}H_6O_9N_6$. Berechnet: N 22,22. Gefunden: 14,60 N.
(Tetranitrodiaminobiphenylenoxyd.)
$C_{12}H_4O_9N_5Br$. Berechnet: N 15,83.
(Tetranitroaminobrombiphenylenoxyd.)

Da demnach kein einheitlicher Stoff vorlag und der Ersatz der Bromatome gegen die Amidogruppe augenscheinlich nur unvollkommen verlaufen war, wurde der Versuch unter anderen Bedingungen wiederholt:

2 g Tetranitrodibrombiphenylenoxyd wurden mit 10 ccm alkoh. Ammoniak 2 Tage im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Sodann wurde der dunkelrote Niederschlag wie oben aufgearbeitet. Auch hier wurde nur ein rotes, amorphes Pulver erhalten, das bei der Analyse fast die gleichen Resultate lieferte wie das beim ersten Versuch gewonnene.

2,949 mg Sbst.: 0,385 ccm N [17°, 747 mm].
Gefunden: N 15,03.

C. Versuche, Nitroaminoderivate des Biphenylenoxydes durch Beckmannsche Umlagerung der Oxime von Acyl-nitrobiphenylenoxyden zu gewinnen.

Acetyl-2-nitrobiphenylenoxyd

$$OC_{12}H_6 < \begin{matrix} CO.CH_3 \\ NO_2 \end{matrix}.$$

5 g 2-Nitrobiphenylenoxyd wurden in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 2 g frischdestilliertem Acetylchlorid versetzt. Sodann gab man 10 g feingepulvertes Aluminiumchlorid hinzu. Es trat schwache Salzsäureentwicklung ein, während sich zugleich ein prachtvoll roter Niederschlag abschied. Das Reaktionsgemisch wurde 2½ Stunden schwach auf dem Wasserbade erwärmt, dann der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand in Eis gegossen. Hierbei schied sich in rötlich-weißen Flocken ein dicker Niederschlag ab, den man mit 150 ccm Alkohol aufkochte. Ein Teil des Niederschlages blieb ungelöst zurück. Er wurde nacheinander aus Eisessig, Toluol und schließlich aus Aceton umkristallisiert. Die so erhaltenen gelblichen Kristalle gaben mit 2-Nitrobiphenylenoxyd keine Schmelzpunktsdepression.

4,265 mg Sbst.: 0,247 ccm N [17°, 743 mm].
$C_{12}H_7O_3N$. Berechnet: N 6,57.
Gefunden: N 6,66.

Die Verbindung war also Ausgangsmaterial. Auch aus dem alkoholischen Filtrat kristallisierten nach dem Anspritzen mit Wasser dieselben gelblichen Kristalle, die mit dem Ausgangsmaterial keine Schmelzpunktsdepression ergaben.

Ich wiederholte daher den Versuch, indem ich als Lösungsmittel Nitrobenzol [100 ccm] anwandte. Es trat sofort lebhaftere Salzsäureentwicklung ein, und die Lösung färbte sich dunkelbraun. Sie wurde 5 Stunden auf dem Wasserbade am Steigrohr erwärmt und sodann zu $^1/_2$ l kalten Wassers gegossen. Nach dem Ansäuern wurde das Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestilliert, und der braune, harzige Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Beim Erkalten kristallisierten feine, gelbliche Kristallnadeln aus vom Schmelzpunkt 213—215°. Die Verbindung war leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig.

Ausbeute: 3 g.

3,187 mg Sbst.: 7,709 mg CO_2, 1,072 mg H_2O.
$C_{14}H_9O_4N$. Berechnet: C 65,88, H 3,53.
Gefunden: C 65,99, H 3,76.

Benzoyl-2-nitrobiphenylenoxyd

$$OC_{12}H_6\begin{matrix}NO_2\\<\\CO\,C_6H_5\end{matrix}.$$

3 g 2-Nitrobiphenylenoxyd werden in 50 ccm Nitrobenzol gelöst und mit 2 g frisch-destilliertem Benzoylchlorid versetzt. Sodann gibt man portionsweise 5 g Aluminiumchlorid hinzu. Die braune Lösung wird 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; dabei tritt allmähliche Salzsäureentwicklung ein. Dann wird das Reaktionsgemisch in 500 ccm Eiswasser gegossen, und das Lösungsmittel nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure mit Wasserdampf abdestilliert. Der braune, harzige Rückstand wird aus Eisessig umkristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhalte ich feine, gelbliche Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 208—210°, schwer löslich in Alkohol.

0,1750 g Sbst.: 0,4604 g CO_2, 0,0594 g H_2O.
3,662 mg Sbst.: 0,150 ccm N. [17°, 761 mm.]
$C_{19}H_{11}O_4N$. Berechnet: C 71,92, H 3,47, N 4,41.
Gefunden: C 71,77, H 3,79, N 4,82.

Oxim des Benzoylnitrobiphenylenoxydes vom Schmelzpunkt 208—210°.

$OC_{12}H_6(NO_2).C(:NOH).C_6H_5$.

0,5 g Benzoylnitrobiphenylenoxyd werden mit 0,5 g salzsaurem Hydroxylamin und 10 ccm Alkohol 1½ Tag im Bombenrohr auf 125° erhitzt. Das gelbliche Reaktionsgemisch wird mit Alkohol herausgespült und mehrmals aus Eisessig umkristallisiert.

Gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 218—219° unter Zersetzung. In Alkali unlöslich, schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig.

3,290 mg Sbst.: 0,242 ccm N [16°, 760 mm.]
$C_{19}H_{12}O_4N_2$. Berechnet: N 8,43.
Gefunden: N 8,68.

Beckmannsche Umlagerung des Benzoyl-2-nitro-biphenylenoxyd-oxims.

0,5 g Oxim wurden in 15 ccm über Natrium getrocknetem Äther unter Zusatz von 1 g gepulvertem Phosphorpentachlorid 1 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Von unlöslichem Rückstand wurde abfiltriert und der Äther aus der hellgelben Lösung abdestilliert. Den hellgelben, voluminösen Rückstand zersetzte ich unter Kühlung mit Wasser und filtrierte den Niederschlag ab. Aus Eisessig hellgelbe Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 257—258°, schwer löslich in Alkohol.

2,956 mg Sbst.: 0,214 ccm N. [14°, 753 mm.]
$C_{19}H_{12}O_4N_2$. Berechnet: N 8,43. Gefunden: N 8,53.

Das so erhaltene Produkt versuchte ich zu verseifen.

Es wurde in einem Überschuß von Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen konz. Salzsäure am Rückflußkühler

auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung färbte sich gelbbraun. Nach zwei Stunden filtrierte ich und dampfte aus dem Filtrat den Alkohol weg. Der Rückstand erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial. Jetzt wurde die Reaktion unter energischeren Bedingungen wiederholt.

0,5 g wurden mit 4 ccm absolutem Alkohol und 1 ccm konz. Salzsäure 4 Stunden im Bombenrohr auf 130—150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war eine gelbe Masse, die sich nach mehrfachem Umkristallisieren wieder als Ausgangsmaterial erwies. — Nunmehr wurde das Reaktionsgemisch 5 Stunden auf 180—200° erhitzt. Es entstand dabei ein rotbraunes Produkt, das ich mit Alkohol herausspülte. Es war sehr verharzt und durch direktes Umkristallisieren aus Eisessig nicht rein zu erhalten. Ich zog es daher mit verdünnter Salzsäure aus und fällte mit verdünnter Natronlauge. Gelblich-weiße Flocken, die sich an der Luft bräunten, aber selbst durch Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle nicht kristallin zu bekommen waren.

Nach diesen Mißerfolgen schien es mir geraten, erst an einem einfachen Beispiel, dem Oxim des Benzoylbiphenylenoxydes, die geeignetsten Bedingungen für Umlagerung und Spaltung auszuarbeiten.

3-Benzoylbiphenylenoxyd $OC_{12}H_7.CO.C_6H_5$.

8 g Biphenylenoxyd werden in 75 ccm Nitrobenzol gelöst und mit der berechneten Menge von 7,5 g Benzoylchlorid versetzt. Sodann werden vorsichtig 10 g gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Während die Salzsäureentwicklung langsam einsetzt, färbt sich die Lösung rotbraun. Jetzt wird 4—5 Stunden auf dem Wasserbade am Steigrohr erwärmt, das Lösungsmittel nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit verd. Salzsäure mit Wasserdampf abdestilliert. Es bleibt ein braunes Harz zurück, das unter vermindertem Druck [20 mm] destilliert wird. Die Hauptmenge geht dabei von 260—266° über. Sie kommt danach aus Eisessig in weißen Nadeln vom Schmelz-

punkt 138—140° heraus, ziemlich schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig.

0,1054 g Sbst.: 0,3230 g CO_2, 0,0439 g H_2O.
$C_{19}H_{12}O_2$: Berechnet: C 83,82, H 4,41.
Gefunden: C 83,60, H 4,66.

Oxim des 3-Benzoylbiphenylenoxydes $OC_{12}H_7.C(:NOH)C_6H_5$.

a) 1 g Monobenzoylbiphenylenoxyd wird mit 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 5 ccm Alkohol 4 Stunden im Bombenrohr auf 120° erhitzt. Beim Öffnen kristallisiert aus der anfangs klaren Lösung das Oxim in prächtigen, weißen Kristallnadeln aus. Aus Eisessig oder Methylalkohol weiße Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 163—165°, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig oder Aceton.

0,0783 g Sbst.: 3,5 ccm N [22,5°, 748 mm].
$C_{19}H_{13}O_2N$. Berechnet: N 4,87.
Gefunden: N 5,09.

b) 1 g Monobenzoylbiphenylenoxyd, in 15 ccm Alkohol gelöst, wird mit einer Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2 g Kaliumhydroxyd in 6 ccm Wasser zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann gießt man das Reaktionsgemisch in 50 ccm warmes Wasser. Das Oxim fällt als weißer, klebriger Niederschlag aus und läßt sich nach einigem Stehen gut filtrieren. Aus Methylalkohol weiße Kristallnadeln, die sich als identisch mit dem nach a) hergestellten Oxim erweisen.

Umlagerung des Benzoylbiphenylenoxydoxims nach Beckmann.

0,5 g Oxim werden in 20 ccm über Natrium getrocknetem Äther gelöst und mit 1 g Phosphorpentachlorid versetzt. Sodann wird zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung filtriert, das Filtrat eingedampft und das zurückbleibende braune Öl mit Wasser zersetzt. Nach

längerem Reiben mit dem Glasstabe und Stehen in der Kälte erstarrt das abgeschiedene Öl und wird aus Methylalkohol umkristallisiert.

Weiße Kristallnadeln vom Schm. 162—163, die mit dem Ausgangsmaterial eine Schmp.-Depression von ca. 30° ergeben.

2,945 mg Sbst.: 8,575 mg CO_2, 1,265 mg H_2O.
$C_{19}H_{13}O_2N$: Berechnet: C 79,42, H 4,56.
Gefunden: C 79,44, H 4,81.

3-Benzoylaminobiphenylenoxyd
$O.C_{12}H_7.NH.CO.C_6H_5$.

0,6 g 3-Aminobiphenylenoxyd vom Schmelzpunkt 124/125° wird in der 10-fachen Menge Pyridin unter schwachem Erwärmen gelöst, mit 0,5 g Benzoylchlorid versetzt und fünf Stunden in der Kälte sich selbst überlassen. Die klare Lösung wird sodann in 25 ccm 10%iger Essigsäure gegossen. Dabei scheidet sich ein weißer Niederschlag gut kristallin ab. Nach einigem Stehen wird er abfiltriert, mit etwas Essigsäure ausgewaschen und aus Eisessig oder Methylalkohol umkristallisiert.

Weiße, verfilzte Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 178—180°.

4,071 mg Sbst.: 0,177 ccm N [20°, 748 mm.]
$C_{19}H_{13}O_2N$. Berechnet: 4,87 N.
Gefunden: 4,98 N.

Lebenslauf.

Ich, Franz Martin Berthold Adolf Friedrich Brumberg, bin geboren am 1. Juni 1896 als Sohn des Distriktsingenieurs J. Brumberg und Frau Helene, geb. Malchin, zu Crivitz (Meckl.). Ich besuchte das Gymnasium in Doberan und Schwerin (M.). Nach Ablegung meiner Reifeprüfung trat ich im August 1914 als Kriegsfreiwilliger ins Heer ein, kam im Oktober 1914 ins Feld und wurde 1916 Offizier. Im November 1918 wurde ich vom Militär entlassen, begann das Studium der Philologie in Rostock und ging sodann ein halbes Jahr auf das Lehrerseminar nach Lübeck. Im November 1920 begann ich das Studium der Naturwissenschaften mit dem Hauptfach Chemie an der Universität Rostock. Im Januar 1920 verheiratete ich mich mit Dorothee Brumberg, geb. Palm, in Rostock und ging Ostern 1922 an die Universität Göttingen. Dort beendete ich mein Studium am 29. Juli 1924 mit der Ablegung der Doktorprüfung vor der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät.